

ПИЩЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 664.292

ВЫБОР РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДВУХСТАДИЙНОГО СПОСОБА ГИДРОЛИЗА ВЫЖИМОК ЯБЛОК

З.В.Василенко, В.И.Никулин, М.М.Кожевников, Л.В.Лазовикова

Предложена методика определения режимных параметров двухстадийного способа гидролиза-экстракции различных пектиновых фракций из выжимок яблок, включающего промежуточное пропаривание сырья между фракциями.

Введение

Основными процессами технологии получения пектина, в значительной мере определяющими эффективность производства и качество готового продукта, являются гидролиз протопектина и экстракция пектина. Имеющиеся в литературе данные, посвященные этому вопросу, свидетельствуют о том, что на данный момент в промышленном масштабе пектины обычно экстрагируют способом, включающем одну стадию [1,2]. Однако такое техническое решение не совсем оправдывает себя. В процессе гидролиза протопектина из растительного сырья в гидролизат переходят пектиновые вещества, представляющие собой смесь, состоящую из пектина, пектиновой, пектовой кислот и их солей. Состав пектиновых веществ зависит не только от свойств исходного сырья, но и от условий гидролиза. Проведенные нами исследования доказали целесообразность двухстадийного способа гидролиза-экстракции, на каждой стадии которого применяли различные технологические параметры, а выжимки яблок перед повторным гидролизом обрабатывали паром в течение 10–15 минут. Это позволило не только увеличить выход готового продукта, но и получить пектины с различными функциональными свойствами [3, 4].

Результаты исследований и их обсуждение

В результате проведенных ранее исследований [3] было установлено, что варьирование параметров первого гидролиза выжимок яблок (значения pH 2,4–3,5; температура 68–89⁰С; продолжительность 1–3ч) существенно влияет на выход пектина и прочность его студней. Полученный во всех опытах пектин был высокоэтерифицированным и характеризовался величиной $E=84–88\%$.

О типе или фракции экстрагируемого пектина судили по степени этерификации E . Наиболее высокие значения E в исследуемом диапазоне изменения переменных получались при величине pH 3,0–3,5 и температуре 68–75⁰С. Снижение величины pH до 2,4 и повышение температуры до 89⁰С приводит к незначительному понижению степени этерификации и молекулярной массы пектина. Поэтому в качестве основных значений технологических параметров при проведении первой стадии гидролиза протопектина сушеных выжимок яблок были рекомендованы значения pH 3,0–3,5 и температура гидролиза 68–75⁰С. Благодаря органическим кислотам, которые частично остаются в выжимках яблок после отжима сока, создается достаточное значение pH смеси (3,2–3,5) для организации первой стадии гидролиза протопектина на воде. Поэтому в качестве оптимальных значений управляемых переменных при

проведении первой стадии гидролиза протопектина были приняты значение pH реакционной смеси 3,5, температура гидролиза $74^{\circ}C$ и продолжительность процесса 3 часа.

При проведении гидролиза протопектина в указанных условиях полученный пектин имел степень этерификации 88%, самые высокие молекулярную массу и прочность студней пектина равную $316^{\circ}TB$.

Для более полного извлечения пектиновых веществ перед повторным гидролизом выжимки яблок подвергались пропариванию. Пропаривание выжимок яблок в течение 10–15 минут перед кислотно-термическим гидролизом не приводит к снижению желирующей способности, но увеличивает выход пектина на 25% [4].

Вторую стадию гидролиза протопектина проводили в более жестких условиях. Пектин, экстрагируемый на второй стадии гидролиза, представляет собой пектин со степенью этерификации, которая в зависимости от режимных параметров повторного гидролиза изменяется в среднем от 63 до 75%.

Степень этерификации является наиболее важным фактором, обуславливающим связь катионов поливалентных металлов с пектином, поскольку определяет так называемую линейную плотность заряда макромолекулы, а следовательно, силу и способ связи катионов. С уменьшением степени этерификации возрастает заряд макромолекулы, что усиливает связь пектина с катионами металлов. Это имеет важное значение для их применения, обусловленного различием в желирующих свойствах.

Низкометоксилированные пектины со степенью этерификации менее 50% обладают большим числом участков для образования с кальцием поперечных сшивок и, следовательно, более плотной структурой, что приводит к образованию более прочных гелей.

Среднеэтерифицированные пектины из-за особенностей своей структуры образуют более мягкие и деформируемые гели, что существенно расширяет сферу их применения.

Экспериментальные исследования комплексного воздействия основных технологических параметров повторного процесса гидролиза пектина на его выход и качественные характеристики проводились по ортогональному плану исследования четырех факторов на четырех уровнях, построенному на основе двух стандартных (упорядоченных) и двух латинских квадратов 4×4 [4]. В результате были получены следующие уравнения регрессии:

$$\hat{A} = 5,765 \cdot 10^{-2} \cdot (0,158t - 6,959) \cdot (10,164 - 2,597 \delta I) \cdot (2,695\tau - 0,847\tau^2 + 3,266), \quad (1)$$

$$\hat{B} = 1,91 \cdot 10^{-5} \cdot (369,1 - 1,86t) \cdot (44,42 \delta I^2 - 133,5 \delta I + 311,7) \cdot (31,37\tau^2 - 90,29\tau + 281,6), \quad (2)$$

$$\hat{E} = 1,972 \cdot 10^{-4} \cdot (83,25 - 0,159t) \cdot (7,271 \delta I + 56,889) \cdot (73,143 - 2,085\tau), \quad (3)$$

где B – выход пектина, кг;
 C – прочность студней пектина, $^{\circ}TB$;
 E – степень этерификации пектина, %;
 t – температура гидролиза $^{\circ}C$;
 τ – продолжительность гидролиза, ч;
 pH – активная кислотность реакционной смеси

Полученные уравнения (1–3) позволяют рассчитать B , C и E с погрешностью 5–7% в исследованном диапазоне изменения параметров процесса:

величина pH реакционной смеси	от 1,4 до 2,5
температура гидролиза, t	от 68 до $83^{\circ}C$
продолжительность гидролиза, τ	от 0,5 до 1,5 ч.

Так как результаты исследований предполагается апробировать (после незначительной

модернизации) на серийно выпускаемом тепловом аппарате ZMP-100, в задачу оптимального проектирования можно ввести эксплуатационные затраты, необходимые для проведения процесса.

На рисунке 1 приведена расчетная модель повторного процесса гидролиза протопектина выжимок яблок.

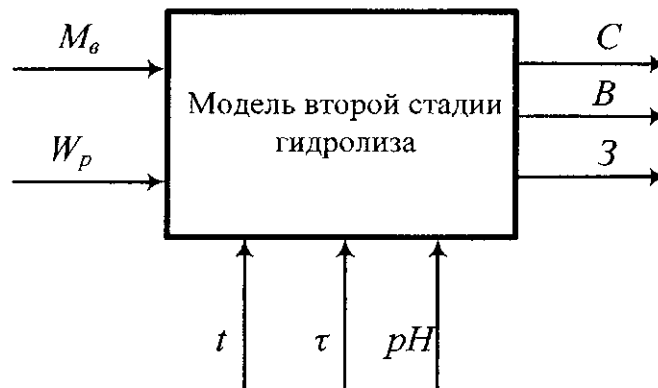


Рисунок 1 – Расчетная модель повторного процесса гидролиза протопектина выжимок яблок

В нашем случае в эксплуатационные затраты входят стоимость пара для проведения процесса, а также стоимость кислотного раствора. Зависимость между необходимым количеством кислоты для получения требуемого значения pH раствора может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$M_k = 9,13 - 3,47 pH, \quad (4)$$

где M_k – количество концентрированной соляной кислоты, необходимое для получения требуемого значения pH раствора, кг;
 pH – активная кислотность раствора соляной кислоты, требуемого для проведения гидролиза протопектина выжимок яблок.

Необходимое количество пара для проведения процесса гидролиза можно найти из уравнения теплового баланса аппарата. С учетом вышеизложенного, окончательное выражение для определения эксплуатационных затрат может быть записано следующим образом:

$$Z = \frac{C_n \cdot 1,03 [M_0 C_0 \cdot (t - t_{нс}) + W_p C_p \cdot (t - t_{нр}) + 3,6 \cdot \alpha F \cdot (t_{cm}^k - t_0) \cdot \tau]}{h_x - h_k} + C_n \cdot (9,13 - 3,47 pH), \quad (5)$$

где M_0 – масса выжимок яблок, загружаемых в реактор, кг;
 C_0 – теплоемкость выжимок яблок, $\text{кДж/кг} \times \text{K}$;
 $t_{нс}, t$ – начальная и конечная температуры соответственно загруженных выжимок яблок, $^{\circ}\text{C}$;
 W_p – общее количество кислотного раствора, загружаемого в реактор, кг;
 C_p – изобарная теплоемкость кислотного раствора, $\text{кДж/кг} \times \text{K}$;
 F – площадь наружной поверхности реактора, м^2 ;
 $t_{но}^e$ – температура наружной поверхности ограждений реактора, $^{\circ}\text{C}$;
 t_0 – температура окружающей среды, $^{\circ}\text{C}$;
 $t_{нр}, t$ – начальная и конечная температуры соответственно кислотного раствора, $^{\circ}\text{C}$;
 h_x – энтальпия насыщенного пара на входе в паровую рубашку, кДж/кг ;
 h_k – энтальпия конденсата на выходе из паровой рубашки, кДж/кг ;
 C_n – стоимость пара, руб./кг ;

C_k – стоимость кислоты, руб./кг;

$l, 03$ – коэффициент, учитывающий потери теплоты на разогрев реактора и потери теплоты наружными ограждениями в окружающую среду в период разогрева;

τ – продолжительность гидролиза, ч;

α – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду, $Bm/m^2 \times ^\circ C$.

Для температуры ограждений до $150^\circ C$ в закрытых помещениях коэффициент теплоотдачи можно определить по известной формуле [5], учитывающей теплоотдачу конвекцией и лучеиспусканием:

$$\alpha = 9,74 + 0,07 \cdot (t_{cm} - t_s), \quad (6)$$

где t_{cm} – температура ограждений при стационарном режиме, $^\circ C$.

Поскольку прочность студней пектина, получаемого при повторном гидролизе, практически во всем диапазоне изменения технологических параметров превышает прочность студней пектина 1 сорта, равную 200^0TB (ГОСТ 29186–91), представляется целесообразным разработать методику определения режимных параметров, обеспечивающих получение максимального выхода продукта при обеспечении необходимой прочности студней пектина и минимизация затрат на проведение процесса гидролиза протопектина.

Для решения поставленной многокритериальной задачи оптимизации при наличии уравнений (1), (2), (3) и (5) была построена следующая целевая функция:

$$J = \frac{C(t, \tau, pH) - C_{min}}{C_{max} - C_{min}} + \frac{B(t, \tau, pH) - B_{min}}{B_{max} - B_{min}} - \frac{3(t, \tau, pH) - 3_{min}}{3_{max} - 3_{min}}, \quad (7)$$

где $C_{min}=187^0TB$; $C_{max}=289^0TB$; $B_{min}=3,53$ кг; $B_{max}=12,04$ кг; $3_{min}=10946,28$ руб.; $3_{max}=43335,13$ руб. – минимальные и максимальные значения соответственно прочности студней пектина, его выхода и затрат во всем диапазоне изменения управляемых технологических параметров pH, t, τ .

При оптимизации должен быть учтен ряд ограничений, связанных с протеканием процесса. Так должна быть определена область возможного варьирования управляемых переменных.

Температура гидролиза:

$$68^\circ C \leq t \leq 83^\circ C, \quad (8)$$

Величина pH реакционной смеси:

$$1,4 \leq pH \leq 2,5, \quad (9)$$

Продолжительность гидролиза:

$$0,5 \leq t \leq 1,5, \quad (10)$$

Фиксируемый диапазон изменения прочности студней пектина:

$$C_{min}^3 \leq t \leq C_{max}^3, \quad (11)$$

где C_{min}^3 и C_{max}^3 – заданные минимальные и максимальные значения прочности студней пектина.

Таким образом, имеем задачу определения максимума функции (7) при оптимизируемых переменных t, τ, pH с учетом ограничений (8), (9), (10), (11).

Поиск максимума был осуществлен численно в системе *Matlab* методом последовательного квадратичного программирования. При этом в целевой функции проводилось пошаговое фиксирование диапазона изменения прочности студней пектина и находились значения управляемых переменных, обеспечивающие максимизацию выхода и прочности студней пектина и минимизацию затрат на его получение.

Результаты проведенной оптимизации повторного гидролиза протопектина выжимок яблок представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Оптимальные режимные параметры и выходные характеристики повторного гидролиза протопектина выжимок яблок

№	Температура гидролиза	Продолжительность гидролиза	Значение pH реакционной смеси	Выход пектина	Затраты на проведение гидролиза	Прочность студней пектина	Степень этерификации пектина
	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	pH	$B, \text{кг}$	$Z, \text{руб.}$	$C, ^\circ\text{TB}$	$E, \%$
1	83	1,4	1,51	12,04	43335,13	187	65,24
2	83	1,5	1,73	10,86	36520,60	190	66,77
3	83	1,5	2,06	9,25	26723,60	200	69,03
4	83	1,5	2,25	8,28	20826,35	210	70,39
5	83	1,5	2,40	7,52	16173,94	220	71,46
6	82	1,5	2,50	6,78	13065,33	230	72,37
7	77	1,5	2,50	5,86	12336,09	240	73,20
8	71	1,5	2,50	4,94	11606,99	250	74,03
9	81	0,5	2,50	5,47	12843,73	260	73,46
10	77	0,5	2,50	4,81	12196,85	270	74,21
11	72	0,5	2,50	4,15	11549,98	280	74,96
12	68	0,5	2,50	3,53	10946,28	289	75,66

По результатам оптимизации повторного гидролиза протопектина выжимок яблок построена номограмма, приведенная на рисунке 2.

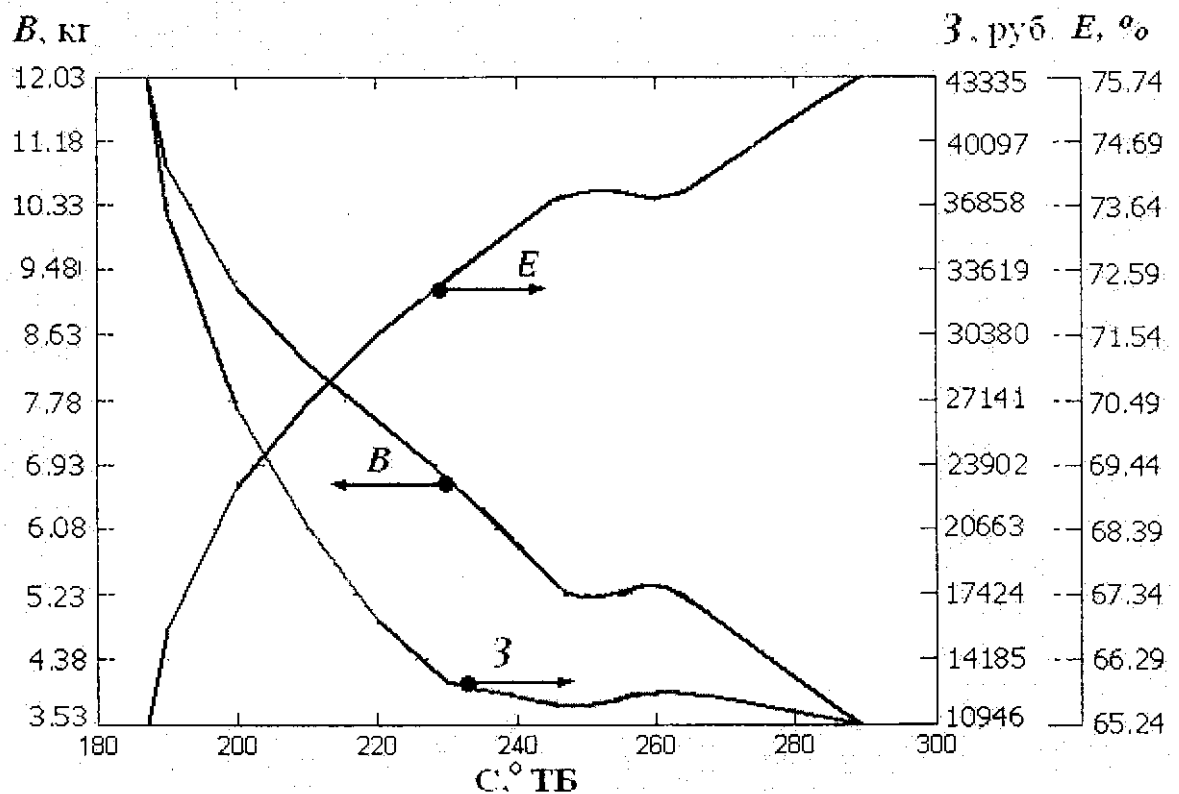


Рисунок 2 – Номограмма для определения выхода, степени этерификации и затрат в зависимости от требуемой прочности студней пектина

Таким образом, задавшись необходимой прочностью студней пектина в зависимости от требований технологии, с помощью номограммы и таблицы 1 можно определить режимные параметры повторного гидролиза протопектина выжимок яблок, обеспечивающие для данного случая максимальный выход пектина и минимальные затраты на его получение.

Заключение

Разработана методика определения режимных параметров повторного гидролиза протопектина выжимок яблок, обеспечивающая максимальный выход пектина с минимальными затратами на его получение в зависимости от требуемой прочности студней пектина.

Литература

- 1 Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. – М.: ДеЛи, 2007. – 275с.
- 2 Способы получения и применения различных типов яблочного пектина. – Москва, 1981. – 32с. – (Обзорная информация: выпуск 16 / ЦНИИТЭИ ПИЩЕПРОМ).
- 3 Василенко, З.В. Исследование влияния условий процесса гидролиза-экстрагирования протопектина сушеных выжимок яблок на качество получаемого пектина / Василенко З.В., Никулин В.И., Азарова Л.В. // Вестник МГУП./ УО «МГУП»; гл. ред. А.В. Акулич. – Могилев: 2008. – Вып. 2(5). – С. 24–29.
- 4 Василенко, З.В. Влияние условий повторного гидролиза яблочных выжимок на выход и качество получаемого пектина / Василенко З.В., Никулин В.И., Лазовикова Л.В., Кожевников М.М., Роганов Г.Н. // Вестник МГУП./ УО «МГУП»; гл. ред. А.В. Акулич. – Могилев: 2009. – Вып. 1(6). – С. 38–43.
- 5 Вышелесский, А.Н. Тепловое оборудование предприятий общественного питания: учебник для технол. фак. торг. вузов. / А.Н. Вышелесский. – Изд. 5-е, перераб. и доп. – М.: Экономика, 1976. – 399с.

Поступила в редакцию 22.03.2010